

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-183866

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl. C08J 5/18
C08J 5/18
B32B 25/00
C08L 23/02

(21)Application number : 06-338977

(71)Applicant : KYOWA LEATHER CLOTH CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

(72)Inventor : OKISHIO YUKIO
OGURI TOSHIBUMI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER SHEET AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer sheet which can attain PVC- freeness, reduction in weight, and recycling, has antistatic properties, is free from electrostatic hazards and nuisances, and is capable of retaining these properties for a long time.

CONSTITUTION: This sheet has a layer made of a composition comprising 100 pts.wt. thermoplastic olefin elastomer or mixture of this elastomer with a thermoplastic olefin rubber and/or a thermoplastic olefin resin, 5-40 pts.wt. permanent antistatic agent and 2-20 pts.wt. compatibilizer. It is desirable that the permanent antistatic agent is a polymer composed of conductive units and polymer chains integrated with each other to form a block or random polymer and that the compatibilizer is a reactive one having at least one group selected among acid anhydride, epoxy and amino groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,08-183866,A]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) -- the thermoplastic-elastomer sheet-like object characterized by having the sheet layer which consists of a constituent which blended the (2) permanent antistatic-agent:5-40 weight section and (3) compatibilizer:2 - 20 weight section to the polymer:100 weight section which consists of mixture with (a) thermoplasticity olefin system elastomer independence or (b) thermoplasticity olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin

[Claim 2] The thermoplastic-elastomer sheet-like object of a claim 1 with which the aforementioned compatibilizer is characterized by the bird clapper from the reaction type compatibilizer which has either an anhydrous acid radical, an epoxy group or an amino group at least.

[Claim 3] The thermoplastic-elastomer sheet-like object of a claim 1 with which the aforementioned sheet layer is characterized by the thing of a sheet-like object for which an outermost layer of drum is constituted at least.

[Claim 4] (1) -- the manufacture method of the thermoplastic-elastomer sheet-like object characterized by to make it face and extend the constituent which blended the (2) permanent antistatic-agent:5-40 weight section and (3) compatibilizer:2 - 20 weight section to the polymer:100 weight section which consists of mixture with (a) thermoplasticity olefin system elastomer independence or (b) thermoplasticity olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin to sheet-ize with extrusion

[Claim 5] The manufacture method of the thermoplastic-elastomer sheet-like object

of the claim 4 characterized by making it face to extend with the aforementioned extrusion and setting a draw ratio to 1.2-10.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method for manufacturing the thermoplastic-elastomer sheet-like object and this which have a suitable antistatic performance to start a thermoplastic-elastomer sheet-like object and its manufacture method, especially prevent electrostatic disagreeable damage.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since plastics has the property excellent in lightweight nature, a moldability, graceful appearance, etc., it is used for various uses, such as housing of wrapping, and household electric appliances and OA equipment, and automobile interior materials.

[0003] However, a great portion of plastics causes various electric obstacles from it being insulation. As such an electric obstacle, there are a shock to the human body by ignition and the fire by electric discharge, and electric shock, adsorption, dirt of the dust by suction, etc., for example. In order to prevent these electric obstacles in plastics, the antistatic agent which makes a surfactant a subject conventionally is applied to a plastics front face, or the method of scouring in a resin and manufacturing a plastic etc. is performed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the above-mentioned antistatic technology makes it the principle for an antistatic agent to wear a plastics front face, it has the following troubles. Namely, ** endurance: The antistatic agent on the front face of plastics is omitted with repetitive friction in the front face of plastics, and rinsing, and the antistatic effect disappears. ** Surface characteristic : if the amount of the antistatic agent in which control of the amount of bleeding of the antistatic agent to the front face of plastics carries out bleeding to eye a difficult hatchet and a plastics front face increases too much, the printing nature in a plastics front face will get worse, appearance will become poor, and on the other hand, if there are few amounts of the antistatic agent which carries out bleeding to a plastics front face, an antistatic performance will not be demonstrated enough.

[0005] ** Humidity dependency : since the place which an electric conduction principle undertakes to the equilibrium moisture by which the antistatic agent was adsorbed is large, the antistatic effect decreases under the conditions of low humidity. ** delayed effect: -- when scouring an antistatic agent in a resin, take the days for about one - three days to discover the antistatic effect from fabrication, and since an immediate effect is expected, make bleeding of an antistatic agent quick, or the problem of the surface characteristic of ** mostly, then newly produces the amount of bleeding of an antistatic agent

[0006] As a means to make such a point improve, combining the so-called permanent antielectricity characteristic polymer into plastics in recent years is also known. Permanent antielectricity characteristic polymer is applied to ABS plastics, HIPS, PMMA, etc. by the method of changing the electrical property of plastics itself and making the antistatic performance of the plastics semipermanent by alloy-izing a hydrophilic resin (permanent antistatic agent) to the method and 2 plastics to which 1 hydrophilic-property monomer or a conductive monomer is included in the polymer which serves as plastic material by copolymerization, and the electric resistance of the resin itself is reduced.

[0007] Moreover, although the attempt which adds conductive matter, such as carbon black, a conductive filler, and a metal fiber, in plastics is also made as a method of building permanent antielectricity characteristic polymer, sufficient result which should be satisfied about an antistatic performance etc. is not obtained.

[0008] On the other hand, thermoplastic elastomer attracts attention as alternate material of vinyl chloride resin from needs, such as ** PVC by the environmental problem, lightweight-izing, and recycling, and what has an antistatic performance also to these thermoplastic elastomer is demanded in recent years.

[0009] The purpose of this invention is to offer the thermoplastic-elastomer sheet-like object which can be equipped with an antistatic performance, and can prevent an electric obstacle, and can maintain the performance in the long run about the thermoplastic elastomer which attracts attention as alternate material of vinyl chloride resin, and its manufacture method.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention (1) As opposed to the polymer:100 weight section which consists of mixture with (a) thermoplasticity olefin system elastomer independence or (b) thermoplasticity olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin (2) --

permanent antistatic-agent:5 - 40 weight section and (3) compatibilizer: -- it is characterized by having the sheet layer which consists of a constituent which blended 2 - 20 weight section

[0011] Moreover, in the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention, a compatibilizer is desirably characterized by the bird clapper from the polyolefine which has an anhydrous acid radical (acid-anhydride denaturation), and a sheet layer is further characterized by the thing of a sheet-like object for which an outermost layer of drum is constituted at least desirably in the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention.

[0012] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the manufacture method of the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention (1) As opposed to the polymer:100 weight section which consists of (a) thermoplasticity olefin system elastomer independence or (b) thermoplasticity olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin (2) -- permanent antistatic-agent:5 - 40 weight section and (3) compatibilizer: -- it is characterized by making it face and extend the constituent which blended 2 - 20 weight section to sheet-ize with extrusion

[0013] It is [the following and] this invention, and also explains in detail. In this invention, well-known ethylene-alpha olefin copolymerization rubber, an ethylene system resin, and a portion are illustrated for a bridge formation object, a rubber-like object, mixture with an olefin system resin, etc. as a thermoplastic olefin system elastomer by kneading mixture, the simultaneous kneading partial bridge formation object of an ethylene-alpha olefin and an olefin system resin well-known at ** JP,53-34210,B, and ** JP,62-59139,B at the time of ** of the partial bridge formation object of ethylene-alpha olefin copolymerization rubber well-known at ** JP,53-21021,B, and an olefin system resin,

[0014] Moreover, in this invention, ethylene-propylene copolymerization rubber, ethylene-propylene-disconjugation Gen copolymerization rubber, a polyisobutylene, isobutylene isoprene rubber, propylene-1-butene copolymerization rubber, a hydrogenation styrene butadiene rubber, etc. are illustrated as thermoplastic olefin system rubber, for example.

[0015] Furthermore, in this invention, homopolymers, such as ** ethylene, a propylene or the alpha olefin of carbon numbers 4-10, for example, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, or a copolymer, ** ethylene, or a propylene is made into a principal component as a thermoplastic olefin system resin, for example, and the copolymer of these and other monomers (for example, vinyl acetate, an acrylic ester,

a methacrylic ester) which may be copolymerized etc. is illustrated.

[0016] The polymer of this invention has the case of mixture with the thermoplastic olefin system elastomer as alternate material of the case of being independent and thermoplastic olefin system elastomer (b) vinyl chloride as alternate material of the (a) vinyl chloride, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin. In the case of mixture (b) with a thermoplastic olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, and/or a thermoplastic olefin system resin, the loadings of the thermoplastic olefin system rubber to a thermoplastic olefin system elastomer and/or a thermoplastic olefin system resin can be arbitrarily selected by the use of a thermoplastic-elastomer sheet-like object etc. For example, it can consider as thermoplastic olefin system rubber and/or the thermoplastic olefin system resin:10 - 100 weight section to the thermoplastic olefin system elastomer:100 weight section.

[0017] A permanent antistatic agent is blended to such a polymer. A permanent antistatic agent says hydrophilic polymer to a wide sense, and, so to speak, specifically says a block or the macromolecule type antistatic agent incorporated at random to a macromolecule chain for a conductive unit here.

[0018] And as a permanent antistatic agent defined in this way, the permanent antistatic agent of the permanent antistatic agents of the permanent antistatic agent of the permanent antistatic agent of polyethers and quarternary ammonium salt and sulfonic acids and betaines and macromolecule charge transfer type joint objects etc. is mentioned, for example.

[0019] As a permanent antistatic agent of polyethers, a polyethylene oxide, a polyether ester amide, polyether amide imide, an ethylene oxide-epihalohydrin copolymer, a methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate copolymer, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, as a permanent antistatic agent of quarternary ammonium salt, a quarternary-ammonium-salt machine content (meta) acrylate copolymer, a quarternary-ammonium-salt machine content maleimide copolymer, a quarternary-ammonium-salt machine content methacrylic imide copolymer, etc. are mentioned. Polystyrene sulfonate soda is illustrated as a permanent antistatic agent of sulfonic acids. A carbobetaine graft copolymer is illustrated as a permanent antistatic agent of betaines. In these, ether and betaines are desirable to the permanent antistatic agent of this invention.

[0021] the polymer:100 weight section in this invention which described these permanent antistatic agents above -- receiving -- 5 - 40 weight section -- desirable

-- 10 - 30 weight section -- 20 weight sections combination is carried out more desirably. If there are few loadings of a permanent antistatic agent to the polymer 100 weight section than 5 weight sections, an antistatic performance is not enough, and when the loadings of a permanent antistatic agent exceed 40 weight sections, on the other hand, trouble, such as becoming deterioration of the mechanical property of the poor appearance at the time of sheet formation (a field dry area, discharge from the eyes, etc.) and a sheet, the tear at the time of a vacuum forming, or cost quantity, will arise.

[0022] In this invention, a compatibilizer is blended with this permanent antistatic agent. Since a permanent antistatic agent is a polar high macromolecule, it cannot dissolve very easily whether it dissolves to olefin components, such as PP in the polymer chosen from a thermoplastic olefin system elastomer, thermoplastic olefin system rubber, or a thermoplastic olefin system resin. It is thought that a compatibilizer is effective in raising the compatibility between the permanent antistatic agent which uses hydrophilic polymer as a component, and the aforementioned polymer as a matrix resin, and raising the practical intensity of a permanent antistatic agent and a matrix resin. The reaction type compatibilizer which has as a compatibilizer the reaction type compatibilizer which has an anhydrous acid radical, for example, a maleic-anhydride denaturation polyolefine and an epoxy group, and an amino group can be mentioned, and there are you MEKKUSU [Sanyo Chemical Industries, Ltd.], POLYBOND (BP Chem. company), MODIPA [Nippon Oil & Fats Co., Ltd.], REZEDA [Toagosei Chemical industry], etc. in commercial elegance.

[0023] 2-20 weight section combination of this compatibilizer is carried out to the polymer:100 weight section of said this invention. If compatibility between the polymer as a matrix resin and a permanent antistatic agent cannot become inadequate, the antistatic performance of a polymer cannot fully demonstrate, if there are few loadings of a compatibilizer to the polymer 100 weight section than 2 weight sections, but the loadings of a compatibilizer exceed 20 weight sections on the other hand, although compatibility becomes sufficiently good, since extrusion nature (a discharge from the eyes, adhesion, etc.) gets worse remarkably, it is not desirable.

[0024] The constituent which forms the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention can blend the arbitrary component other than the above-mentioned polymer and the above-mentioned permanent antistatic agent, and a compatibilizer according to the use of a sheet-like object etc. As such an arbitrary component, the paraffin series oil as a softener, an olefin system wax, light stabilizers (an ultraviolet ray absorbent, HALS, etc.), an antioxidant, a coloring agent, a bulking agent, a flame

retarder, etc. can be mentioned, for example.

[0025] The thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention may be much more sheet, or may be a layered product which consists of a multilayer sheet. In the case of a layered product, it is [that what is necessary is just to give an antistatic performance on the surface of a layered product] disadvantageous in cost to give an antistatic performance to all the layers of a layered product. Therefore, when the sheet-like object of this invention is a layered product, the thing in which the sheet layer which consists of a constituent which blended the compatibilizer with the outermost layer of drum with the permanent antistatic agent at least was formed may be used.

[0026] Although the thermoplastic-elastomer sheet-like object of this invention can form the above constituents with extrusion, in the case of calendering, it is highly deficient in the adhesiveness over the roll of a sheet to practicality. If it faces sheet-izing with extrusion and makes it extend it, since a permanent antistatic agent serves as a gestalt (state by which orientation was carried out) thinly extended by extension, it does not dissolve a permanent antistatic agent and a matrix resin completely but it is distributing in the state near a continuation layer with the moderate size (state of a micro layer distributed polymer alloy), an antistatic performance becomes high.

[0027] It faces sheet-izing with extrusion and it is desirable for it to select a draw ratio in the proper range as a degree made to extend. Here, as for a draw ratio, it is desirable to set to 1.2-10 the draw ratio which is defined by the ratio of the size of die opening (Lip opening) of an extruder and the thickness of a product, and is defined by such method in this invention. If a draw ratio is smaller than 1.2, it will become difficult about a permanent antistatic agent distribution and to carry out orientation in layers in a matrix resin, and sufficient antistatic performance will not be obtained. On the other hand, if a draw ratio is larger than 10, the evil of the sheet piece at the time of processing etc. will arise.

[0028] Therefore, if a compatibilizer is blended and an extension degree is raised in the case of extrusion while blending a permanent antistatic agent, the permanent antistatic agent which consists of hydrophilic polymer etc. carries out distribution and orientation in layers into a matrix resin, and the intensity between a permanent antistatic agent and a matrix resin goes up, an antistatic performance will be high and, moreover, the with-time change will decrease.

[0029]

[Example] this invention cannot be overemphasized by that it is not what is limited to

these examples although the example of this invention is hereafter explained further to a detail. The combination component shown in Table 1 was blended respectively, and the thermoplastic-elastomer sheet of 0.6mm ** was obtained for those constituents using the 40mmphiT-die extruding press machine on extrusion-temperature:220 degree C, a T-die:coat hanger die, and Lip opening:1.0mm conditions. The extrusion nature when forming these sheets, the surface specific resistance of the obtained sheet, vacuum-forming nature, and bleeding nature were investigated, respectively. The result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 1]

配 合	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
オレフィン系エラストマー	70	70	70	70	70
オレフィン系樹脂A	20	20	20	20	20
オレフィン系樹脂B	10	10	10	10	10
永久帯電防止剤	10	20	30	—	—
帯電防止剤	—	—	—	—	0.5
紫外線吸収剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HALS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
着色剤	5	5	5	5	5
相溶化剤	5	5	5	—	—

[0031] Each component used in Table 1 is as follows.

Olefin system elastomer: MIRASUTOMA8030N [the Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make]

Olefin system resin A : ULTZEX 3520L [the Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make]

Olefin system resin B : The high pole B200 [the Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make]

Permanent antistatic agent :P. EBAX 4011 (product made from ATOCHEM)

Antistatic agent :] by electro stripper TS-84[Kao Corp.

Compatibilizer : you MEKKUSU 1010 [the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make]

[0032]

[Table 2]

配 合		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
シート厚 (mm)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
押出加工性		○	○	△	○	○
表面固有抵抗 (Ω)	(前)	8×10^{14}	1×10^{12}	9×10^{10}	2×10^{16}	5×10^{12}
	(後)	8×10^{14}	2×10^{12}	1×10^{11}	2×10^{16}	7×10^{15}
真空成形性	紋残り	○	○	○	○	○
	破れ	○	○	△	○	○
ブリード性		○	○	○	○	△

[0033] In Table 2, each parameter is as follows.

Extrusion nature: The front face of the sheet when carrying out extrusion of each constituent was viewed, and that in which O, the field dry area, the discharge from the eyes, etc. generated the good thing for the surface state at that time was made into **.

Surface specific resistance: It measured in static ONESUTO meter under conditions of the temperature of 20 degrees C, and 65% of humidity. An antistatic performance becomes high, so that a surface specific resistance value is small. Before the column of surface specific resistance and the back show each surface specific resistance value before carrying out rinsing processing (rinsing using neutral detergent) of the obtained sheet, after carrying out rinsing processing.

Vacuum-forming nature: The visual judgment was respectively carried out about ***** when carrying out the vacuum forming of the obtained sheet, and the tear.

Bleeding nature: The visual judgment of the surface state 120 hours after 40 degree-Cx was carried out.

[0034] Moreover, about the combination constituent shown in an example 2, the sheet was extruded on condition that the above, by changing the taking over speed at that time, it was made to change to the extension degree (draw ratio) 1.0, and 1.25 and 2.5, respectively, and the with a thickness [each] (1.0mm, 0.8mm, and 0.4mm) thermoplastic-elastomer sheet was obtained. The property same also about these sheets as the above was investigated. The result is shown in Table 3.

[0035]

[Table 3]

配 合		実 施 例 2		
		①	②	③
ドロ－比率		1. 0 0	1. 2 5	2. 5 0
シート厚 (mm)		1. 0	0. 8	0. 4
押出加工性		○	○	○
表面固有抵抗 (Ω)	(前)	3×10^{10}	1×10^{13}	6×10^{11}
	(後)	4×10^{15}	1×10^{18}	6×10^{11}
真空成形性	絞残り	○	○	○
	破れ	○	○	○
ブリード性		○	○	○

[0036] When a permanent antistatic agent and a compatibilizer are used together so that clearly from Table 2, it is shown that the antistatic performance is excellent, and a surface specific resistance value is low and bleeding nature also has [vacuum-forming nature is good and] it. [good] Moreover, if an extension degree is raised from Table 3 at the time of extrusion, a surface specific resistance value becomes low and the antistatic performance shows the bird clapper more highly.

[0037]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, antistatic nature is improved, there is also no trouble on processing, and the thermoplastic-elastomer sheet-like object excellent in appearance and its manufacture method can be offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183866

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E S			
	C E Q			
B 3 2 B 25/00				
C 0 8 L 23/02	L C D			

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-338977	(71) 出願人	390023009 共和レザー株式会社 静岡県浜松市東町1876番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月28日	(72) 発明者	沖汐 行雄 静岡県浜松市東町1876番地 共和レザー株式会社内
		(72) 発明者	小栗 俊文 静岡県浜松市東町1876番地 共和レザー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 西元 勝一

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマーシート状物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 脱PVC、軽量化、リサイクルが可能で、かつ、帯電防止性能を備え電気障害を防止できると共にその性能を長期的に維持できる熱可塑性エラストマーシート状物とその製造方法の提供。

【構成】 (a) 熱可塑性オレフィン系エラストマー単独、あるいは(b) 熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物からなる重合体: 100重量部に対して、(2) 永久帯電防止剤: 5~40重量部と

(3) 相溶化剤: 2~20重量部を配合した組成物からなるシート層を有する。永久帯電防止剤は、導電性ユニットと高分子鎖をブロック又はランダムに組み込んだ高分子型の帯電防止剤が望ましく、相溶化剤は、少なくとも無水酸基、エポキシ基又はアミノ基のいずれかを有する反応型相溶化剤が望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (a) 熱可塑性オレフィン系エラストマー単独、あるいは (b) 熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び／又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物からなる重合体：100重量部に対して、(2) 永久帯電防止剤：5～40重量部と(3) 相溶化剤：2～20重量部を配合した組成物からなるシート層を有することを特徴とする熱可塑性エラストマーシート状物。

【請求項2】 前記相溶化剤が、少なくとも無水酸基、エポキシ基又はアミノ基のいずれかを有する反応型相溶化剤からなることを特徴とする請求項1の熱可塑性エラストマーシート状物。

【請求項3】 前記シート層が、シート状物の少なくとも最外層を構成することを特徴とする請求項1の熱可塑性エラストマーシート状物。

【請求項4】 (1) (a) 熱可塑性オレフィン系エラストマー単独、あるいは (b) 熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び／又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物からなる重合体：100重量部に対して、(2) 永久帯電防止剤：5～40重量部と(3) 相溶化剤：2～20重量部を配合した組成物を押出加工によりシート化するに際して延伸させることを特徴とする熱可塑性エラストマーシート状物の製造方法。

【請求項5】 前記押出加工により延伸させるに際し、ドロー比を1.2～1.0とすることを特徴とする請求項4の熱可塑性エラストマーシート状物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性エラストマーシート状物およびその製造方法に係り、特に静電気障害を防止するのに好適な帯電防止性能を有する熱可塑性エラストマーシート状物とこれを製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックは軽量性、成形性、優美な外観等に優れた特性を有しているため、包装材料、家電・OA機器のハウジング、自動車内装材料等の広い用途に用いられている。

【0003】 しかし、大部分のプラスチックは、絶縁性であることから、様々な電氣的障害を引き起こす。このような電氣的障害としては、例えば、放電による引火・火災、電撃による人体へのショック、吸引による塵埃の吸着・汚れ等がある。プラスチックにおけるこれらの電氣的障害を防止するため、従来より界面活性剤を主体とする帯電防止剤をプラスチック表面に塗布したり、又は樹脂中に練り込んでプラスチック製品を製造する方法等が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の帯電防止技術は、プラスチック表面を帯電防止剤が覆うことを原理としているため、以下のような問題点を有している。すなわち、①耐久性：プラスチックの表面における反復摩擦、水洗によりプラスチック表面の帯電防止剤が脱落し、帯電防止効果が消失する。②表面特性：プラスチックの表面に対する帯電防止剤のブリード量のコントロールが困難なため、プラスチック表面にブリードする帯電防止剤の量が多くなり過ぎると、プラスチック表面における印刷性が悪化し、外観が不良となり、一方、プラスチック表面にブリードする帯電防止剤の量が少ないと、帯電防止性能が充分発揮されない。

【0005】 ③湿度依存性：導電原理が帯電防止剤に吸着された平衡水分に負うところが大きいので低湿度の条件下では、帯電防止効果が低減する。④遅効性：樹脂中に帯電防止剤を練り込む場合、成形から帯電防止効果が発現されるまでに1～3日程度の日数を要し、即効を期待するために帯電防止剤のブリードを速くし、又は帯電防止剤のブリード量を多くすると、新たに②の表面特性の問題が生じる。

【0006】 このような点を改善させる手段として、近年、いわゆる、永久制電性ポリマーをプラスチック中に配合させることも知られている。永久制電性ポリマーは、1) 親水性モノマー又は導電性モノマーを共重合によりプラスチック材料となるポリマーに組み込み樹脂自体の電気抵抗を低下させる方法、2) プラスチックに親水性樹脂（永久帯電防止剤）をアロイ化することによって、プラスチックの電気特性そのものを変化させ、かつ、そのプラスチックの帯電防止性能を半永久的とする方法により、ABS樹脂、HIPS、PMMA等に応用されている。

【0007】 また、永久制電性ポリマーをつくる方法として、プラスチック中にカーボンブラック、導電性フィラー、金属繊維等の導電性物質を添加する試みもなされているが、帯電防止性能等について満足すべき十分な結果が得られていない。

【0008】 一方、近年、環境問題による脱PVC、軽量化、リサイクル等のニーズから塩化ビニル樹脂の代替材料として熱可塑性エラストマーが注目されて来っており、これらの熱可塑性エラストマーに対しても帯電防止性能を有するものが要望されている。

【0009】 本発明の目的は、塩化ビニル樹脂の代替材料として注目されている熱可塑性エラストマーについて、帯電防止性能を備え電氣的障害を防止でき、かつその性能を長期的に維持することができる熱可塑性エラストマーシート状物およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記した目的を達成するために、本発明の熱可塑性エラストマーシート状物は、

(1) (a) 熱可塑性オレフィン系エラストマー単独、あるいは(b) 熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物からなる重合体: 100重量部に対して、(2) 永久帯電防止剤: 5~40重量部と(3) 相溶化剤: 2~20重量部を配合した組成物からなるシート層を有することを特徴とする。

【0011】また、本発明の熱可塑性エラストマーシート状物において、望ましくは、相溶化剤が、無水酸基を有する(無水酸変性)ポリオレフィンからなることを特徴とし、さらに本発明の熱可塑性エラストマーシート状物において、望ましくは、シート層が、シート状物の少なくとも最外層を構成することを特徴とするものである。

【0012】また、上記した目的を達成するために、本発明の熱可塑性エラストマーシート状物の製造方法は、

(1) (a) 熱可塑性オレフィン系エラストマー単独、あるいは(b) 熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂とからなる重合体: 100重量部に対して、

(2) 永久帯電防止剤: 5~40重量部と(3) 相溶化剤: 2~20重量部を配合した組成物を押出加工によりシート化するに際して延伸させることを特徴とするものである。

【0013】以下、本発明の更に詳細に説明する。本発明において、熱可塑性オレフィン系エラストマーとしては、例えば、①特公昭53-21021で公知のエチレン- α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物とオレフィン系樹脂との逐時混練混合物、②特公昭53-34210で公知のエチレン- α -オレフィンとオレフィン系樹脂の同時混練部分架橋物、③特公昭62-59139で公知のエチレン- α -オレフィン共重合ゴムとエチレン系樹脂と部分共架橋物、ゴム状物及びオレフィン系樹脂との混合物等が例示される。

【0014】また、本発明において、熱可塑性オレフィン系ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジェン共重合ゴム、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン-1-ブテン共重合ゴム、水添スチレン-ブタジエン共重合ゴム等が例示される。

【0015】さらに本発明において、熱可塑性オレフィン系樹脂としては、例えば、①エチレン、プロピレン又は炭素数4~10の α -オレフィン、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の単重合体又は共重合体、②エチレン又はプロピレンを主成分とし、これらと共重合しうる他のモノマー(例えば、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル)との共重合体等が例示される。

【0016】本発明の重合体は、(a) 塩化ビニルの代替材料としての熱可塑性オレフィン系エラストマー単独

の場合と、(b) 塩化ビニルの代替材料としての熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物の場合がある。熱可塑性オレフィン系エラストマーと熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂との混合物(b)の場合、熱可塑性オレフィン系エラストマーに対する熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂の配合量は、熱可塑性エラストマーシート状物の用途等により任意に選定することができる。例えば、熱可塑性オレフィン系エラストマー: 100重量部に対して熱可塑性オレフィン系ゴム及び/又は熱可塑性オレフィン系樹脂: 10~100重量部とすることができる。

【0017】このような重合体に対して、永久帯電防止剤が配合される。ここで永久帯電防止剤とは、広義には親水性ポリマーをいい、具体的には導電性ユニットを高分子鎖にブロック又はランダムに組み込んだ、言わば、高分子型の帯電防止剤をいう。

【0018】そして、このように定義される永久帯電防止剤としては、例えば、ポリエーテル類の永久帯電防止剤、4級アンモニウム塩類の永久帯電防止剤、スルホン酸類の永久帯電防止剤、ベタイン類の永久帯電防止剤、高分子電荷移動型結合体類の永久帯電防止剤等が挙げられる。

【0019】ポリエーテル類の永久帯電防止剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミドイミド、エチレンオキシド-エビハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。

【0020】また、4級アンモニウム塩類の永久帯電防止剤としては、4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート共重合体、4級アンモニウム塩基含有マレイミド共重合体、4級アンモニウム塩基含有メタクリルイミド共重合体等が挙げられる。スルホン酸類の永久帯電防止剤としては、ポリスチレンスルホン酸ソーダが例示される。ベタイン類の永久帯電防止剤としては、カルボベタイングラフト共重合体等が例示される。これらの中で、本発明の永久帯電防止剤には、エーテル類、ベタイン類が望ましい。

【0021】これらの永久帯電防止剤は、前記した本発明における重合体: 100重量部に対して5~40重量部、望ましくは10~30重量部、より望ましくは20重量部配合される。永久帯電防止剤の配合量が重合体100重量部に対して5重量部よりも少ないと、帯電防止性能が充分でなく、一方、永久帯電防止剤の配合量が40重量部を超える場合、シート形成時の外観不良(面荒れ、目ヤニ等)やシートの機械的性質の低下、真空成形時の破れ、又はコスト高となる等の支障が生じる。

【0022】本発明では、この永久帯電防止剤と共に相溶化剤が配合される。永久帯電防止剤は、極性の高い高

分子であるため、熱可塑性オレフィン系エラストマー、熱可塑性オレフィン系ゴム又は熱可塑性オレフィン系樹脂から選ばれる重合体中のPP等のオレフィン成分に対して相溶しないか極めて相溶しにくい。相溶化剤は親水性ポリマーを成分とする永久帯電防止剤と、マトリックス樹脂としての前記重合体との間の相溶性を高め、永久帯電防止剤とマトリックス樹脂の実用的な強度を上げるのに有効であると思われる。相溶化剤としては、無水酸基を有する反応型相溶化剤、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィンやエポキシ基あるいはアミノ基を有する反応型相溶化剤を挙げることができ、市販品には、例えば、ユーメックス〔三洋化成工業(株)〕、POLY BOND (BP Chem. 社)、モディパー〔日本油脂(株)〕、レゼダ〔東亜合成化学工業(株)〕等がある。

【0023】この相溶化剤は、前記した本発明の重合体：100重量部に対して、2～20重量部配合される。相溶化剤の配合量が重合体100重量部に対して2重量部よりも少ないと、マトリックス樹脂としての重合体と永久帯電防止剤との間の相溶性が不十分となり、重合体の帯電防止性能が充分に発揮することができず、一方、相溶化剤の配合量が20重量部を超えると、相溶性は充分良好となるが、押出加工性(目ヤニ、粘着等)が著しく悪化するため好ましくない。

【0024】本発明の熱可塑性エラストマーシート状物を形成する組成物は、上記した重合体、永久帯電防止剤と、相溶化剤の他にシート状物の用途等に応じて任意成分を配合することができる。このような任意成分としては、例えば、軟化剤としてのパラフィン系オイル、オレフィン系ワックス、光安定剤(紫外線吸収剤、HALS等)、酸化防止剤、着色剤、充填剤、難燃剤等を挙げることができる。

【0025】本発明の熱可塑性エラストマーシート状物は、一層のシートであってもよく、または多層のシートからなる積層体であってもよい。積層体の場合、積層体の表面に帯電防止性能を付与すればよく、積層体の全層に帯電防止性能を付与することはコスト的に不利である。従って、本発明のシート状物が積層体の場合、少なくともその最外層に永久帯電防止剤と共に相溶化剤を配合した組成物からなるシート層を形成したものでよい。

【0026】本発明の熱可塑性エラストマーシート状物は、上記のような組成物を押出加工により形成することができるが、カレンダー加工の場合、シートのロールに対する粘着性が高く実用性に乏しい。押出加工によりシート化するに際して、延伸させると、永久帯電防止剤が延伸により細く引き延ばされた形態(配向された状態)となり、また、永久帯電防止剤とマトリックス樹脂とは完全に相溶せず、適度の大きさをもって連続層に近い状態で分散(マイクロ層分散型ポリマーアロイの状態)しているため、帯電防止性能が高くなる。

【0027】押出加工によりシート化するに際して、延伸させる度合として、ドロー比率を適正な範囲に選定することが望ましい。ここで、ドロー比率とは押出機のダイ開口部(Lip開度)の寸法と製品の厚さとの比によって定められ、本発明においては、このような方法で定められるドロー比率を1.2～10とすることが望ましい。ドロー比率が1.2より小さいと、永久帯電防止剤をマトリックス樹脂中に層状に分散・配向させることが困難となり、充分な帯電防止性能が得られない。一方、ドロー比率が10よりも大きいと、加工時のシート切れ等の弊害が生じる。

【0028】従って、永久帯電防止剤を配合すると共に相溶化剤を配合し、かつ押出加工の際に延伸度合を高めると、親水性ポリマー等からなる永久帯電防止剤がマトリックス樹脂中に層状に分散・配向し、かつ永久帯電防止剤とマトリックス樹脂との間の強度が上がり、帯電防止性能が高く、しかもその経時的変化が少なくなる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。表1に示す配合成分を各々ブレンドし、それらの組成物を40mmφT-ダイ押出成形機を用いて、押出温度：220℃、T-ダイ：コートハンガーダイ、Lip開度：1.0mmの条件で0.6mm厚の熱可塑性エラストマーシートを得た。これらのシートを形成するときの押出加工性、得られたシートの表面固有抵抗、真空成形性、ブリード性をそれぞれ調べた。その結果を表2に示す。

【0030】

【表1】

配 合	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
オレフィン系エラストマー	70	70	70	70	70
オレフィン系樹脂A	20	20	20	20	20
オレフィン系樹脂B	10	10	10	10	10
永久帯電防止剤	10	20	30	—	—
帯電防止剤	—	—	—	—	0.5
紫外線吸収剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HALS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
着色剤	5	5	5	5	5
相溶化剤	5	5	5	—	—

【0031】表1で使用した各成分は以下の通りである。

オレフィン系エラストマー：ミラストマー8030N
〔三井石油化学工業（株）製〕

オレフィン系樹脂A：ウルトゼックス3520L
〔三井石油化学工業（株）製〕

オレフィン系樹脂B：ハイポールB200〔三井石油化学工業（株）製〕

永久帯電防止剤：PEBAX 4011（ATO CHEM社製）

帯電防止剤：エレクトロストリッパーTS-84〔花王（株）製〕

相溶化剤：ユーメックス1010〔三洋化成工業（株）製〕

【0032】

【表2】

配 合		実 施 例			比較例	
		1	2	3	1	2
シート厚（mm）		0. 6	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
押出加工性		○	○	△	○	○
表面固有抵抗（Ω）	（前）	8×10^{14}	1×10^{12}	9×10^{10}	2×10^{16}	5×10^{12}
	（後）	8×10^{14}	2×10^{12}	1×10^{11}	2×10^{16}	7×10^{15}
真空成形性	絞残り	○	○	○	○	○
	破れ	○	○	△	○	○
ブリード性		○	○	○	○	△

【0033】表2において、各測定項目は次の通りである。

押出加工性：各組成物を押出加工したときのシートの表面を目視し、そのときの表面状態を良好なものを○、面荒れ、目ヤニ等が発生したものを△とした。

表面固有抵抗：温度20℃、湿度65%の条件下でスタテックオネストメータにより測定した。表面固有抵抗値が小さい程、帯電防止性能が高くなる。表面固有抵抗の欄の前及び後は、得られたシートを水洗処理（中性洗剤を用いた水洗）する前と水洗処理した後のそれぞれの表面固有抵抗値を示す。

真空成形性：得られたシートを真空成形したときの絞残り、破れについて各々目視判定した。

り、破れについて各々目視判定した。

ブリード性：40℃×120時間後の表面状態を目視判定した。

【0034】また、実施例2に示す配合組成物については上記の条件でシートを押出し、そのときの引取速度を変えることによって延伸度合（ドロー比率）1.0と1.25と2.5とにそれぞれ変化させ、1.0mm、0.8mm、0.4mmの各厚さの熱可塑性エラストマーシートを得た。これらのシートについても上記同様の特性を調べた。その結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

配 合		実 施 例 2		
		①	②	③
ドロー比率		1. 0 0	1. 2 5	2. 5 0
シート厚 (mm)		1. 0	0. 8	0. 4
押出加工性		○	○	○
表面固有抵抗 (Ω)	(前)	3×10^{15}	1×10^{13}	6×10^{11}
	(後)	4×10^{16}	1×10^{13}	6×10^{11}
真空成形性	絞残り	○	○	○
	破れ	○	○	○
ブリード性		○	○	○

【0036】表2から明らかなように永久帯電防止剤及び相溶化剤を併用した場合、表面固有抵抗値が低く、帯電防止性能が優れていることを示しており、また、真空成形性がよく、ブリード性も良好である。また、表3から押出加工時において、延伸度合を高めると、表面固有抵抗値が低くなり、帯電防止性能がより高くなることを

示している。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、帯電防止性が改善され、加工上のトラブルもなく、外観に優れた熱可塑性エラストマーシート状物とその製造方法を提供することができる。